## 5-LE PREMIER PRINCIPE

## Les Echanges d'énergie : travail, chaleur, énergie interne

Le but de la thermodynamique est d'étudier les propriétés des systèmes et leurs évolutions en fonction des échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Un système peut échanger de la masse et de l'énergie avec le milieu extérieur, alors son état change par gain ou perte de masse ou d'énergie. On dit que le système subit une transformation qui entraîne une variation des variables d'état.

Chaque système a un certain contenu en énergie sous diverses formes, telles :

- \* l'énergie mécanique (cinétique ou potentielle)
- \* l'énergie chimique dégagée sous forme de chaleur lors des réactions chimiques
- \* l'énergie nucléaire (E = mc²) résultant d'une variation de la masse du noyau

Dans la pratique, les énergies nucléaire et chimique n'interviennent pas, car la masse du système ne varie pas dans les transformations courantes.

#### <u> 1 Energie interne U</u>

L'énergie interne d'un système ou d'un corps est le **contenu en énergie** de ce système. Chaque système (solide, liquide ou gazeux) est une collection d'objets tels des atomes, molécules...Ces particules sont toujours animées de mouvements incessants et aléatoires (agitation moléculaire) : vibrations dans les solides ou agitation thermique dans les liquides ou gaz.

A ces mouvements microscopiques des molécules est associée de l'énergie cinétique  $E_c$ . De plus, entre ces atomes ou molécules peuvent exister des forces d'interaction (attraction et répulsion) auxquelles on associe une énergie potentielle  $E_p$ .

A l'échelle microscopique, l'énergie interne U du système est définie comme la somme des énergies cinétiques  $E_{ci}$  et potentielles  $E_{pi}$  de toutes les particules formant le système.

ex1: le gaz parfait est caractérisé par l'absence d'interactions entre les molécules (Ep = 0)

alors 
$$U = \sum_{i} 1/2 \text{ mv}_{i}^{2} = \text{N}.1/2 \text{ mv}^{2}$$
  
soit,  $U = 3/2 \text{ NkT}$   
où N est le nombre de molécules dans l'enceinte  
 $U = \sum_{i} E_{ci}$  3.1)

ex2 : le gaz réel est caractérisé lui par l'existence d'interactions entre les molécules (alors Ep # 0)

d'où, 
$$U = \Sigma_i E_{ci} + \Sigma_i E_{pi}$$
 3.2)



#### Propriétés de l'énergie interne U

A l'équilibre thermique, l'énergie interne U:

- \* est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal]
- \* elle a une valeur bien définie connue à une constante près (non connue dans l'absolu)
- \* c'est une fonction d'état

L'énergie interne U caractérise le contenu ou niveau énergétique du système thermodynamique. L'énergie interne U d'un système peut varier par suite d'échanges d'énergie avec le milieu extérieur. Les énergies sont principalement échangées sous forme de chaleur (Q) et de travail (W).

#### 2 La chaleur Q

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- \* c'est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal]
- à l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c.à.d par chocs entre les molécules en mouvement)
- elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide
- \* la chaleur n'est pas une fonction d'état

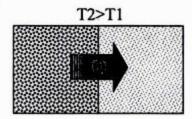


Fig. 3.1 : Transfert de chaleur Q par l'agitation moléculaire (en enlevant la cloison adiabatique)

#### On distingue entre deux types de chaleur :

#### a) La chaleur sensible

- \* elle est liée à une variation de température ΔT du système par suite d'un réchauffement ou d'un refroidissement
- \* elle est proportionnelle à la masse de matière et à la différence de température

d'où, pour une transformation infinitésimale :

$$dQ = mcdT$$
 3.3)

où, c désigne la chaleur massique du matériau ou fluide exprimée en [Jkg-1K-1]



### Transformation finie

La chaleur Q échangée lors d'une transformation finie entre l'état 1 et l'état 2 s'obtient en intégrant la relation 3.3 valable pour une transformation infinitésimale. On distingue alors plusieurs cas selon la valeur de c :

la chaleur massique reste constante (c = cte)

alors, 
$$Q_{12} = \int_{12} \text{mcd}T = \text{mc} \int_{12} dT = \text{mc}(T_2 - T_1)$$
  
soit,  $Q_{12} = \text{mc}\Delta T = \text{mc}(T_2 - T_1)$  3.4)

## la chaleur massique varie, valeur moyenne $c = Cm I_{TI,T2}$

c varie dans l'intervalle  $[T_1,T_2]$ , on prend alors une valeur moyenne pour  $c = Cm \mid_{T_1,T_2}$ 

$$Q = m Cm |_{T_1,T_2} (T_2 - T_1)$$
 3.5)

où, la valeur moyenne, Cm 
$$|_{T1,T2}$$
= (Cm  $|_{0,T2}$ T2-Cm  $|_{0,T1}$ T1)/(T2-T1) 3.6)

car, 
$$Q_{12} = Q_{02} - Q_{01}$$

=> la valeur moyenne est calculée à partir de Tables donnant Cm 10.T

# la chaleur massique est une fonction de T: $c = f(T) = a_0 + aT + bT^2$

d'où, 
$$Q_{12} = mJ_{12} cdT = mJ_{12} (a_0 + aT + bT^2)dT$$

On distingue généralement entre chaleurs massiques à pression constante ou volume constant, notée  $c_p$  ou  $c_v$ :

\* pour les solides ou liquides, on a : 
$$c_p \sim c_v = c$$

\* mais pour les gaz : 
$$c_p \# c_v$$
 et  $c_p/c_v = \gamma$ 

## b) La chaleur latente

La chaleur latente est la chaleur nécessaire à 1 kg de matière pour changer d'état à température constante, elle est définie par :

$$Q = mL$$
 3.7)

où, L est la chaleur massique associée à un changement d'état, cette chaleur est soit libérée (V⇒L) ou absorbée (L⇒V).On distingue entre chaleurs latentes de fusion, de vaporisation, de sublimation etc...

\*Remarque : Les changements d'état sont mis à profit dans les Machines Thermiques car ils libèrent d'importantes quantités de chaleur : ceci permet de réduire sensiblement la taille des échangeurs et des compresseurs (économie de matière et d'énergie).



#### c) Loi des mélanges

Par contact ou mélange de deux corps à des températures différentes, il y a transfert de chaleur : à l'équilibre thermique les deux corps ont alors même température et  $T = T_m$  (température finale du mélange).

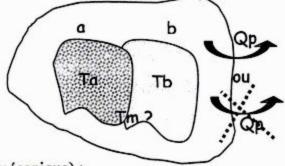
La température du mélange T<sub>m</sub> s'obtient à partir du bilan d'énergie des deux systèmes ou corps.

 $Q_{am}$  +  $Q_{bm}$  =  $Q_p$  où,  $Q_p$  sont les pertes de chaleur du système non adiabate.

Si le système est adiabate  $(Q_p = 0)$ , alors on a :

$$m_a c_a (T_m - T_a) + m_b c_b (T_m - T_b) = 0$$

Tm= 
$$[m_ac_a(T_m-T_a) + m_bc_b(T_m-T_b)]/(m_ac_a+m_bc_b)$$



#### 3 Le travail W

Le travail est une autre forme de l'énergie (énergie mécanique) :

- c'est une énergie exprimée en Joule[J] ou [kcal]
- à l'échelle microscopique c'est une énergie échangée de façon ordonnée (grâce au déplacement du piston qui imprime une certaine direction aux atomes)
- \* ce n'est pas une fonction d'état

On distingue entre travail volumétrique, travail technique et travail fe frottement.

## a)Travail volumétrique W<sub>v</sub>

Le travail résulte le plus souvent d'une variation de volume du système déformable (non rigide) : ex. le déplacement d'un piston. On parle alors de travail volumétrique définit par :

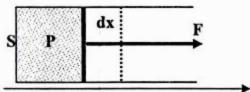


Fig. 3.2: Transfert de travail X

$$p = F/S$$
  
 $dW_v = Fdx = pS dx = pdV en [Nm] ou [J]$   
d'où, le travail élémentaire :  $dW_v = -pdV$  3.8)

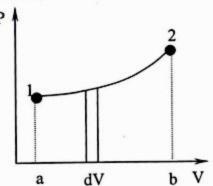
#### \*Remarque:

- \* le signe moins (-) est imposé par la convention de signe des énergies
- \* si le piston se déplace vers la droite alors dV augmente (dV>0) et le travail est cédé ou fournie au milieu extérieur (donc le travail est <0)</p>



### \* Calcul du travail volumétrique W, pour une transformation finie

Pour calculer le travail total entre l'état 1 et l'état 2, il faut intégrer la relation 3.8), d'où :



$$W_{12} = -\int_{12} pdV = aire de (a,1,2,b) 3.9$$

On distingue alors plusieurs cas:

#### a) transformation isobare (p = cte)

alors, 
$$W_{12} = -p \int_{12} dV = -p [V_2 - V_1]$$
 3.10)

#### b) transformation isotherme (T = cte)

alors, 
$$W_{12} = -\int_{12} p dV$$
 or  $pV = nRT$  d'où,  $W_{12} = -\int_{12} nRT dV/V = -nRT \int_{12} dV/V$   

$$W_{12} = nRT \ln V_1/V_2 = nRT \ln P_2/P_1 \qquad 3.10a)$$

#### c) transformation isochore (V = cte)

alors, dV = 0 et le travail est nul,  $W_{12} = 0$ 

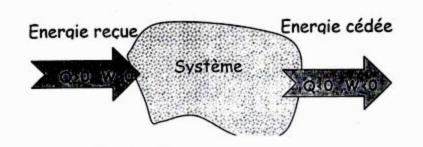
#### b) Travail technique Wt

Le travail technique W<sub>t</sub> intervient dans les systèmes ouverts (Machines à piston, Turbines, fluides en écoulement...), il est défini par la relation suivante :

- transformation finie: Wt= 112 Vdp
- \* <u>Calcul du travail technique  $W_t$ </u>: il s'effectue par intégration de la relation 3.11 selon les mêmes règles que pour le travail volumétrique :
  - \* pour une transformation isobare (dp = 0) : on a W<sub>t12</sub> = 0
  - \* une transformation isochore (V = cte): W<sub>112</sub> = V(p<sub>2</sub> p<sub>1</sub>)

## Convention de signe des énergies échangées (chaleur, travail...)

- les énergies (W,Q) reçues par le système sont comptées > 0 et affectées du signe +
- les énergies (W,Q) cédées par le système sont comptées < 0 et affectées du signe -</li>





Le premier principe dit aussi principe de conservation de l'énergie, stipule que :

- \* l'énergie du système se conserve au cours des transformations du système (c.à.d ne se dégrade pas)
- \* l'énergie du système est seulement transformée d'une forme d'énergie en une autre (équivalence des formes d'énergie L'énergie d'un système isolé reste constante, U = cte.

L'énergie d'un système non isolé peut varier par suite d'échanges d'énergie (Q,W) avec le milieu extérieur, alors le système évolue d'un état 1 à un état 2 : on dit qu'il subit une transformation.

#### D'après le premier principe :

- la variation d'énergie interne du système au cours d'une transformation est égale à la somme algébrique des énergies échangées W + Q
- \* l'énergie interne su système varie donc pendant la transformation de

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$$

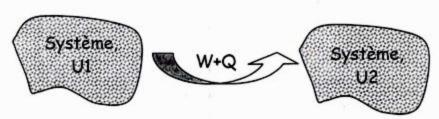


Fig. 3.3 : Variation de l'énergie interne du système

### 4 Enoncé du premier principe

- "La somme algébrique du travail W et de la chaleur Q échangés par le système avec le milieu extérieur est égale à la variation ΔU de son énergie interne ".
  - \* cette variation est indépendante de la nature des transformations, c.à.d du chemin suivi par cette transformation
  - cette variation ne dépend que de l'état initial 1 et de l'état final 2

En d'autres termes, l'énergie interne est une fonction d'état, c.à.d. que sa variation ne dépend pas du chemin suivi par la transformation. En effet, considérons deux transformations entre l'état 1 et l'état 2 formant un cycle, selon le chemin suivi x ou y, on a :

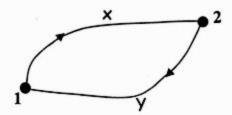


Fig. 3.4 : Variation de U au cours d'un cycle

$$U_2 - U_1 = W_{12} + Q_{12}$$
 chemin x  
 $U_1 - U_2 = W_{21} + Q_{21}$  chemin y  
soit,  $W_{12} + Q_{12} = W_{21} + Q_{21}$  = cte



On a ainsi démontré que la somme W + Q égale à  $\Delta U$  ne dépend pas du chemin suivi et donc la fonction U est une fonction d'état (alors que W et Q pris individuellement ne sont pas des fonctions d'état).

## Expression mathématique du premier principe

L'expression mathématique du premier principe est donc :

#### \* pour un système fermé

- \* si la transformation est finie: ΔU = U<sub>2</sub> U<sub>1</sub> = W + Q 3.12)
- si la transformation est élémentaire : dU = dW + dQ 3.13)

## \* pour un système ouvert

c.à.d pour un système avec écoulement de fluide, il faut alors ajouter en plus la variation d'énergie cinétique E<sub>C</sub> du fluide, d'où :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q$$
 3.14)

Les équations 3.12 à 3.14 sont d'une importance capitale en thermodynamique, car ils permettent de :

- \* dresser le bilan d'énergie du système (machines thermiques, enceinte...)
- \* définir le rendement ou le coefficient de performance de ces machines

## 5 Enthalpie H

L'enthalpie est définie par la relation :

$$H = U + pV 3.15)$$

- \* c'est une énergie exprimée en [J] ou [kcal]
- c'est aussi une fonction d'état comme l'énergie interne U

On a vu que pour une transformation infinitésimale que : dU = dW + dQ

soit, 
$$dU = dQ - pdV$$
 3.16)  
or,  $dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$   
soit,  $dH = dQ + Vdp$  3.17)



#### 6 Conséquences

- pour une transformation isochore (
$$V = cte$$
) :  $dU = dQ$  ( $car dV = 0$ )

d'où, 
$$\Delta U = \Delta Q = mc_v \Delta T$$

3.18) et 
$$c_v = (dU/dT)_v$$

d'où, 
$$\Delta H = \Delta Q = mc_p \Delta T$$

$$c_p = (dH/dT)$$

- \* pour les transformations isochores, on utilisera donc la fonction énergie interne soit U = f(V,T) et les relations 3.18 et 3.19.
- \* pour les transformations isobares, on utilisera par contre la fonction enthalpie, soit H = f(p,T) et les relations 3.20 et 3.21.

## Autres Relations : les coefficients calorimétriques

On utilise souvent les relations suivantes :

$$dQ = c_v dT + IdV \text{ ou } dQ = c_p dT + hdp \qquad 3.22)$$

$$d'où, dU = (l - p)dV + c_v dT$$

$$dH = (h + V)dp + c_p dT$$

où, l et h sont dits les coefficients calorimétriques

On montre que:

$$I = (c_p - c_v)(dT/dV)_p$$

$$h = -(c_p - c_v)(dT/dp)_V$$

3.24)

3.23)

On pose également :

$$dQ = \lambda dp + \mu dV$$

avec, 
$$\lambda = c_p(dT/dp)_V$$

3.25)

$$\mu = c_V (dT/dV)_p$$

3.26)





ours Résumés Analyse Exercité Analyse Exercité Analyse Analyse Xercices Contrôles Continus Langues MTU To Thermodynamique Multimedia Economie Travaux Dirigés := Chimie Organique

et encore plus..